

(54) **VIBRATION DAMPING MATERIAL**

- (11) Kokai No. 53-102951 (43) 9.7.1978 (19) JP
(21) Appl. No. 52-18382 (22) 2.22.1977
(71) NIPPON ZEON K.K. (72) YASUTOSHI FUKAZAWA(1)
(52) JPC: 25(1)C112;54B5
(51) Int. Cl². C08L47/00, F16F1/36//B60G11/22, B61G11/08

PURPOSE: To provide a vibration damping material having excellent damping properties over a wide temperature range, consisting of a 1,3-pentadiene polymer wherein the sum of the fractions of 1,2-structure and 3,4-structure in the micro structure falls in a specific range.

CONSTITUTION: A composition containing (A) a 1,3-pentadiene polymer wherein the sum of the fractions of 1,2-structure and 3,4-structure in the micro structure is 20 - 99.5%, obtained by the polymerization of 1,3-pentadiene monomer in an inert solvent in the presence of an organo-aluminum compound/transition metal compound catalyst, e.g. organo-aluminum compound/organo-cobalt compound/water catalyst, organo-aluminum compound/organo-titanium compound catalyst, etc., (B) an inorganic filler such as graphite, mica, etc., and (C) metal powder such as iron, copper, etc.

EFFECT: A vibration damping material having high damping properties in a temperature range between -30°C and +40°C.

(54) **PRODUCTION OF TRANSPARENT GLASS-FIBER REINFORCED RESIN**

- (11) Kokai No. 53-102953 (43) 9.7.1978 (19) JP
(21) Appl. No. 52-18453 (22) 2.21.1977
(71) SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K.
(72) TOSHIYUKI IWAHASHI(2)
(52) JPC: 25(1)C142.12;25(1)A211.11;26(3)C162.1;
26(3)C5;26(3)C51;26(3)C31;26(3)A103
(51) Int. Cl². C08F220/14, C08F2/44, C08F212/02,
C08F220/26, C08F299/02, C08F299/04, C08K7/14, C08L33/12

PURPOSE: Title resin with high transparency, heat resistance and refractive index equal to glass fibers is produced from a mixture of methyl methacrylate, a vinyl or halogenated vinyl aromatic hydrocarbon and an unsaturated polyester in a specific proportion.

CONSTITUTION: (A) 30 - 80 wt.% of methyl methacrylate, (B) 10 - 35 wt.% of a vinyl or halogenated vinyl aromatic hydrocarbon, (C) 10 - 35 wt.% of an unsaturated polyester from unsaturated acids, saturated acids and glycols; or a glycidyl ether type epoxy resin or a mixture thereof with a vinyl ester of an unsaturated monobasic acid, and (D) 1 - 10 wt.% of an ethylenically unsaturated carboxylic acid are mixed and the copolymerization is stopped before the gelation occurs to produce a copolymer with viscosity of 100 - 50,000 cps at 20°C.

EFFECT: A liquid composition with refractive index of 1.51 - 1.52 is obtained.

(54) **POLYAMIDE COMPOSITION WITH PHOTOSTABILITY**

- (11) Kokai No. 53-102954 (43) 9.7.1978 (19) JP
(21) Appl. No. 52-17078 (22) 2.21.1977
(71) TEIJIN K.K. (72) HIROICHI MURAMATSU
(52) JPC: 25(1)D41;25(1)A232.41;42D11
(51) Int. Cl². C08L77/00, C08K3/10, C08K5/36//D01F6/60
(C08K3/10, C08K5/36)(C08K5/36, C08K3/10)

PURPOSE: A polyamide is mixed with a copper compound and an organic sulfur-containing compound to produce a polyamide composition with high photostability.

CONSTITUTION: (A) a polyamide, such as nylon 6 or 66, is mixed with (B) 0.001 - 1 wt.%, calculated as copper atom, of a copper compound, such as cuprous iodide, cuprous acetate, and (C) 0.05 - 0.1 wt.% of an organic sulfur-containing compound, such as β -naphthalene thiol, 2-mercaptobenzimidazole.

EFFECT: Said composition prevents the precipitation of metallic copper and gives molded products with improved photostability, high retention of strength and elongation.

USE: Woven cloths and filaments.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-102953

(43)Date of publication of application : 07.09.1978

(51)Int.Cl.

C08F220/14
C08F 2/44
C08F212/02
C08F220/26
C08F299/02
C08F299/04
C08K 7/14
C08L 33/12

(21)Application number : 52-018453

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.02.1977

(72)Inventor : IWAHASHI TOSHIYUKI
YAMAZAKI MASAHIRO
FUJITA TAKANOBU

(54) PRODUCTION OF TRANSPARENT GLASS-FIBER REINFORCED RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: Title resin with high transparency, heat resistance and refractive index equal to glass fibers is produced from a mixture of methyl methacrylate, a vinyl or halogenated vinyl aromatic hydrocarbon and an unsaturated polyester in a specific proportion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—102953

⑤Int. Cl.*	識別記号	②日本分類	庁内整理番号
C 08 F 220/14		25(1) C 142.12	7438—48
C 08 F 2/44		25(1) A 211.11	6358—48
C 08 F 212/02		26(3) C 162.1	7455—45
C 08 F 220/26		26(3) C 5	7442—45
C 08 F 299/02		26(3) C 51	7442—45
C 08 F 299/04		26(3) C 31	7160—45
C 08 K 7/14	CAM	26(3) A 103	7133—45
C 08 L 33/12			

④公開 昭和53年(1978)9月7日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全 7 頁)

④透明なガラス繊維強化樹脂の製造方法

②特 願 昭52—18453

②出 願 昭52(1977)2月21日

⑦発 明 者 岩橋俊之
豊中市新千里北町2丁目10番5号

⑦発 明 者 山崎正弘
茨木市桑田町2番1号
同 藤田隆宜
高槻市玉川1丁目26番地

①出 願 人 住友化学工業株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地

④代 理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

透明なガラス繊維強化樹脂の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) (A) メタアクリル酸メチルが 80 ～ 80 重量多。

(B) ビニル芳香族炭化水素あるいはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素が 10 ～ 85 重量多。

および(C) 不飽和酸、飽和酸、グリコールからなる不飽和ポリエステル、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、あるいはグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸からなるビニルエステルの単独あるいは混合物が 10 ～ 85 重量多の使用範囲からなる液状組成物で、これらの割合が実質的にガラス繊維と等しい屈折率を有する樹脂を形成する透明且つ耐熱性の良いガラス繊維強化樹脂の製造方法。

(2) (A) メタアクリル酸メチルが 80 ～ 80 重量多。

重量多。

(B) ビニル芳香族炭化水素あるいはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素が 10 ～ 85 重量多。

(C) 不飽和酸、飽和酸、グリコールからなる不飽和ポリエステル、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂あるいはグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸からなるビニルエステルの単独あるいは混合物が 10 ～ 85 重量多。

および(D) エチレン性不飽和カルボン酸が 1 ～ 10 重量多の使用範囲からなる液状組成物で、これらの割合が実質的にガラス繊維と等しい屈折率を有する樹脂を形成することにより、透明且つ耐熱性の良いガラス繊維強化樹脂の製造方法。

(3) (A) メタアクリル酸メチルが 80 ～ 80 重量多。

(B) ビニル芳香族炭化水素あるいは、ハロゲン化芳香族炭化水素が 10 ～ 85 重量多。

多。

- (c) 不飽和酸、飽和酸、グリコールからなる不飽和ポリエステル、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂あるいはグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と不飽和一基基酸からなるビニルエステルの単独あるいは混合物が 10 ~ 35 重量多。

および(d) エチレン性不飽和基を 3ヶ以上有する化合物が 0.1 ~ 10 重量多の使用範囲からなる液状組成物で、これらの割合が実質的にガラス繊維と等しい屈折率を有する樹脂を形成することにより、透明且つ耐熱性の良いガラス繊維強化樹脂の製造方法。

- (4) (A) メタアクリル酸メチルが 30 ~ 80 重量多。
(B) ビニル芳香族炭化水素あるいは、ハロゲン化芳香族炭化水素が 10 ~ 35 重量多。
(C) 不飽和酸、飽和酸、グリコールからな

る不飽和ポリエステル、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂あるいはグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と不飽和一基基酸からなるビニルエステルの単独あるいは混合物が 10 ~ 35 重量多。

- (d) エチレン性不飽和カルボン酸が 1 ~ 10 重量多。

および(e) エチレン性不飽和基を 3ヶ以上有する化合物が 0.1 ~ 10 重量多

の使用範囲からなる液状組成物で、これらの割合が実質的にガラス繊維と等しい屈折率を有する樹脂を形成することにより、透明且つ耐熱性の良いガラス繊維強化樹脂の製造方法。

2. 発明の詳細な説明

本発明は透明なガラス繊維強化樹脂の製造方法に関するものである。更に詳しくは透明性にすぐれ、かつ、耐熱性の良好なガラス繊維強化樹脂を短時間に製造する方法に係るものである。

従来、ガラス繊維に重合可能な液状組成物、例えば、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂あ

るいは、メタアクリル酸メチルレロップを含浸又は混合して重合し、ガラス繊維で強化された樹脂の製造は公知であり、主として板状成形品、浴槽、便槽、浄化槽、タンク、容器、ヘルメット、自動車等の車輛用品、電機、電子機器部品、美術品等各種用途に広く使用されている。

特に重合可能な液状組成物のうち、メタアクリル酸メチルを主原料とするものは、耐熱性にすぐれ、変色、変質の心配がなく、しかも機械的強度がすぐれていることから主として平板あるいは板状の形で、屋外に使用されている。

このようなガラス繊維強化樹脂は、反応器内でメタアクリル酸メチルを部分重合するか、又は容器内でメタアクリル酸メチルポリマーをメタアクリル酸メチルに溶解して得られるいわゆるメタアクリル酸メチルレロップをガラス繊維に含浸させ、このようにして得られた含浸物を加熱硬化せしめることによって製造される。

しかしながら、このような従来の方法では、得られるガラス繊維強化樹脂は、透明性が劣っ

ており、ガラス繊維が見える為、透視する事ができないと云った欠点を有する。

特に透明性が劣る理由はガラス繊維の屈折率が 1.51 ~ 1.55 であるのに対し、メタアクリル酸メチルポリマーの屈折率は約 1.49 であり、屈折率の差が大きすぎる為であり、透過率とくに透視性が要望される用途即ち、従来、温室、建材などに使われているが、透過率透視性が劣り、商品価値としては不充分であった。

従って、ここにメタアクリル酸メチル樹脂の特徴である透明性を出来るだけ損なわないで、しかも、耐熱性良好なガラス繊維強化樹脂の出現が望まれる。

かかる要望を満足させる為にはガラス繊維と実質的に等しい屈折率を有する樹脂を形成しうる組成のメタアクリル酸メチルを含有する重合可能な液状組成物を使用する方法が考えられる。

かかる方法は、従来、いくつか提案され、これらの提案のうち、特開昭 49 - 48972 および特開昭 48 - 56248 等に記載されているよ

うにメタアクリル酸メチルとスチレンとの単量体混合を部分重合して得られる単量体-重合体混合物（以下シロップと呼ぶ）をガラス繊維に含浸又は混合し重合して、ガラス繊維強化樹脂を得る方法はこれまで種々検討されている。

しかしながら、これらの方法では、一般に重合時間が長くなり、工業化に難し、生産能率が大幅に低下し、又、製品の耐クレーシング性が劣ると云う欠点を有している。

即ち、メタアクリル酸メチルとビニル芳香族炭化水素あるいは、ハロゲン化ビニル芳香族炭化水素を共重合せしめる場合には、たとえ、これらを部分的に共重合してシロップとしてから、ガラス繊維に含浸しても、硬化に必要な時間があまりに長過ぎるため、所定の硬化ゾーンで生産できるガラス繊維強化樹脂の量が少なく、生産性が低い為、工業的実施の見地において、実用性がなく、又このような場合、重合開始剤を多量に使用するなどの方法で硬化時間を短くしようとする、得られるガラス繊維強化樹脂

の強度が低下して、実用性がなくなるが判明した。

本発明は、かかる点にかんがみ、更に鋭意研究を進めた結果、メタアクリル酸メチルと不飽和ポリエステル、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビニルエステルの単独あるいは混合物と、ビニル芳香族炭化水素あるいはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素とから得られる単量体-重合体混合物を組み合わせて使用し、透明性にすぐれ、且つ、耐熱性の良好なガラス繊維強化樹脂をきわめて短時間で得られる事を見出し、従来の欠点を解消したガラス繊維強化樹脂の高効率で生産性の高い製造方法を提供するのである。

即ち、本発明は、

- (1) (A) メタアクリル酸メチルが 30 ~ 80 重量%
- (B) ビニル芳香族炭化水素あるいは、ハロゲン化ビニル芳香族炭化水素が 10 ~ 35 重量%

および(C) 不飽和酸、飽和酸、グリコールからなる不飽和ポリエステル、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、あるいは、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂と不飽和一価基酸からなるビニルエステルの単独あるいは混合物が 10 ~ 35 重量%の使用範囲からなる液状組成物で、これらの割合が実質的にガラス繊維と等しい屈折率を有する樹脂を形成する、透明且つ耐熱性の良いガラス繊維強化樹脂の製造方法、

- (2) (A) メタアクリル酸メチルが 30 ~ 80 重量%
- (B) ビニル芳香族炭化水素あるいはハロゲン化ビニル芳香族炭化水素が 10 ~ 35 重量%
- (C) 不飽和酸、飽和酸、グリコールからなる不飽和ポリエステル、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂あるいはグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と不飽和一価基酸からなるビニルエステルの単独あるいは

混合物が 10 ~ 35 重量%

および(D) エチレン性不飽和カルボン酸が 1 ~ 10 重量%

の使用範囲からなる液状組成物で、これらの割合が実質的にガラス繊維と等しい屈折率を有する樹脂を形成することにより、透明且つ耐熱性の良いガラス繊維強化樹脂の製造方法、

- (3) (A) メタアクリル酸メチルが 30 ~ 80 重量%
- (B) ビニル芳香族炭化水素あるいは、ハロゲン化芳香族炭化水素が 10 ~ 35 重量%
- (C) 不飽和酸、飽和酸、グリコールからなる不飽和ポリエステル、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂あるいはグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と不飽和一価基酸からなるビニルエステルの単独あるいは混合物が 10 ~ 35 重量%

および(D) エチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物が 0.1 ~ 10 重量%

の使用範囲からなる液状組成物で、これらの割合が實質的にガラス繊維と しい屈折率を有する樹脂を形成することにより、透明且つ耐熱性の良いガラス繊維強化樹脂の製造方法。

(4) (A) メタアクリル酸メチルが 20 ~ 80 重量%

(B) ビニル芳香族炭化水素あるいは、ハロゲン化芳香族炭化水素が 10 ~ 35 重量%

(C) 不飽和酸、飽和酸、グリコールからなる不飽和ポリエステル、グリレリルエーテル型エポキシ樹脂あるいはグリレリルエーテル型エポキシ樹脂と不飽和一価基酸からなるビニルエステルの単独あるいは混合物が 10 ~ 35 重量%

(D) エチレン性不飽和カルボン酸が 1 ~ 10 重量%

および (E) エチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物が 0.1 ~ 10 重量%

の使用範囲からなる液状組成物で、これらの

割合が實質的にガラス繊維と等しい屈折率を有する樹脂を形成することにより、透明且つ耐熱性の良いガラス繊維強化樹脂の製造方法である。

本発明に用いられるメタアクリル酸メチルは、耐熱性、透明性にすぐれているが、メタアクリル酸メチルを主とし、透明性、耐熱性を損わない程度、少量のアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどを添加してもよい。

又、本発明に用いられるビニル芳香族炭化水素とは、ビニル基が芳香族環に 1 個直結した構造の炭化水素であり、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキレンなどのアルキル置換スチレン、クロルスチレンなどのハロゲン置換スチレン等が代表的であり、これらを単独あるいは併用して使用できる。一般にビニル芳香族炭化水素は、該重合体の屈折率が高く、ガラス繊維の屈折率と一致させる為に添加される事が知られて

いるが、本発明においても、屈折率を一致させ、透明なガラス繊維強化樹脂を得る為には、ビニル芳香族炭化水素の添加が有効且つ容易な方法である為、通常 10 ~ 35 重量%の範囲内で添加する事が好ましい。

ビニル芳香族炭化水素のそれ以上の添加は耐熱性の不良による変色が激しく、又、耐熱性、耐クレーシング性の低下及び硬化時間が長くなる為好ましくない。

又、ビニル芳香族炭化水素が 10 重量%未満の場合、透明性の良好なガラス繊維強化樹脂を製造することができず、好ましくない。

一般にアクリル系樹脂の熱変形温度を上昇させる為に、α-メチルスチレン、メタアクリル酸の添加が有効で、且つ、容易な方法である事が知られており、本発明においても熱変形温度の低下を少なくする為、エチレン性不飽和カルボン酸を通常 1 ~ 10 重量%の範囲内で添加する事が好ましい。本発明でいうエチレン性不飽和カルボン酸とはアクリル酸、

メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸などのアルキル置換アクリル酸、芳香族置換アクリル酸等を含むが、特にメタアクリル酸が好ましく 10 重量%を超える添加は、メタアクリル酸メチル、ビニル芳香族炭化水素との共重合操作において、白濁析出等の困難を生じ易く、又、耐熱性の低下、脆化性の増大等の品質上の欠陥が現われるので好ましくなく、又、1 重量%未満の添加は、耐熱性を向上させる効果が現われず、好ましくない。

又、エチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物（以下、架橋性モノマーと呼ぶ）としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタアクリレート、ジエチレングリコールジメタアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、1, 1, 1-トリメチルプロパンジメタアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチ

レングリコールジメタアクリレート、アリルアクリレート、アリルメタアクリレート、クロチルアクリレート、クロチルメタアクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルマレエート、ジアクリルフマレエート、ジアリルフタレエート、ジアリルイタコネート、メサリルアクリレート、メサリルメタアクリレート、ジビニルエーテル、ジアリルエーテル、ジメサリルエーテル、トリアリルイソシアネート、デカメチレングリコールジメタアクリレート等が代表的であり、これらの単独あるいは併用して、使用できる。これら架橋性モノマーは、熱可塑性樹脂を架橋し、不溶不融化する事により、耐溶剤性を向上させ、且つ耐熱性を向上させる為に添加し、通常 0.1 ~ 10 重量%の範囲で添加する事が好ましい。架橋性モノマーの添加量が 0.1 重量%未満では効果が充分現われず、又、10 重量%を超えると可塑性が低下し又、耐衝撃性の低下等の品質上の欠陥が現われるので好ましくない。

飽和化合物として、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタアクリレート等の架橋性モノマーと通安息香酸、通酢酸、通ギ酸等の有機過酸から得られるもの、あるいは、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコールなどの脂肪族アルコールとエピクロルヒドリンから得られるものなどをあげる事が出来る。又、ビニルエステルとしては、前記のようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸などの不飽和一価基酸と、あるいは、一部マレイン酸、コハク酸のような不飽和多価基酸、フタル酸のような飽和多価基酸で置換し、反応させて得られるものがあげられる。これら、不飽和ポリエステル、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビニルエステルは、縮合反応を行なう組成物の組み合わせにより、種々の特性を有するが、本発明においては、硬化時間の短縮、屈折率

開昭53-102953(5)

本発明に用いられる不飽和ポリエステルとしては、不飽和酸として、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ヘット酸、無水ハイミック酸等、飽和酸として無水フタル酸、イソフタル酸、四塩化無水フタル酸、アロピン酸等、グリコールとして、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2-ジエチルプロパンジオール-1,3、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA-プロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等から選ばれた適当な組み合わせにより、重縮合反応により得られるものをあげることが出来る。

又、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては多価フェノールとしてビスフェノールA、ハロゲン置換ビスフェノールA、アルキル置換ビスフェノールA等とエピクロルヒドリンから得られるもの、あるいは、不

の向上、耐熱性、耐薬品性の向上などの効果を見出し、通常 10 ~ 35 重量%の範囲内で添加するのが好ましく、10 重量%未満では充分な効果が現われず、35 重量%を超えると耐熱性の低下、粘度の上昇等で、品質、生産性において不利となる為、好ましくない。

更には、本発明による作用効果に支障ない程度に、透明性重合体例えばメタアクリル酸メチル樹脂、スチレン樹脂、メタアクリル酸メチル-スチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン-アクリロニトリル樹脂、飽和脂肪族ポリエステル、飽和芳香族ポリエステル、セルローズアセテートブタレート、オーメチルスチレン-アクリロニトリル樹脂などの単独あるいは混合物を、混合あるいは溶解して使用する事もでき、収縮低下、着色性改良などの効果を付与することも可能である。

本発明に用いられるガラス繊維としては、従来公知のものであり、形状は、ロービング、ヤーフューリング、マット、チップドスト

ランド、トップドストランドマット、糸子織、子織、平織、目放平織、綾織、キットなど、いずれの形状でも可能であり、種類もBガラス繊維（無アルカリガラス繊維）、Cガラス繊維（含アルカリガラス繊維）など、いずれの種類でも可能であり、その添加使用割合も従来と変えるところはなく、通常10～40重量%が好ましく、いずれの場合でも、樹脂組成を本発明の範囲内で選択することにより、樹脂の屈折率をガラス繊維の屈折率に一致させ、透明性、透視性にすぐれたガラス繊維強化樹脂を得ることができる。例えば、C-ガラス繊維（含アルカリガラス繊維、屈折率：1.51～1.52）の屈折率と合わせるには、メタアクリル酸メチル70～80重量部、スチレン15～10重量部、不飽和ポリエステル15～10重量部の組成割合で重合硬化する事により、屈折率を1.51～1.52とし、透明性の良好なガラス繊維強化樹脂を得ることができる。

サイド、ラウリルパーオキシサイド等の過酸化合物、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物のごとき重合開始剤による熱的なラジカル重合による方法、ラジカル重合開始剤と重合促進剤とを併用した通常、レッドックス触媒として公知のもの、例えばベンゾイルパーオキシサイドとジメチルアニリンあるいはジメチル- π -トリイソンのごとき組み合わせのものを使用する方法、あるいは、光増感剤としてベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等のカルボニル化合物、デシルアリスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物、9,10-アントラキノン、2-メチルアントラキノン等の多核キノン化合物、トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物、ハロゲン化合物、アゾ化合物などを単独、あるいは併用して使用する紫外線を照射する方法、更に前記光増感剤に促進剤としてアニリン類、イミダゾール類、ピ

本発明において使用されるシロップは、メタアクリル酸メチル、スチレン、メタアクリル酸のような単量体と不飽和ポリエステル、グリセリルエーテル型エポキシ樹脂、ビニルエステルなどの重合体を混合、溶解して得られるが、これらの混合物を、ゲル化が起きるより以前で共重合反応を停止せしめることにより、20℃における粘度が、100～50,000センチポイズの範囲になるように部分重合しても良い。

部分的に共重合させる場合には、重合開始剤を用いるか、熱重合によるのが普通であり、この場合、分子量調節剤を使用するのも有用である。

本発明において用いるシロップをゲル化しない程度に部分的に共重合せしめてから反応を停止する方法としては、冷却によるか、又は、重合禁止剤の添加によるのが普通である。

本発明においてシロップをガラス繊維に含浸後、硬化させるには、ベンゾイルパーオキ

リジン類、チオ尿素類を添加し、光重合硬化時間を短縮する方法、放射線による方法などいずれの方法によっても重合硬化可能であり、ラジカル重合開始剤は、通常0.01～5重量%を添加するのが好ましく、硬化の際の反応温度は、通常室温～120℃程度であり、更に好ましくは60～80℃の範囲が好ましい。

本発明の製造方法の実施に際しては、硬化の際、所望の形状になるようなガラス、セロファン、ポリエステルフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、PPフィルム、アルミ、鉄、ステンレスなどの鋳型内、あるいは連続的に移動するステンレス等のベルト間などにより、任意の形状—例えば、平板、波板、円筒、塔槽類などに成形することができ、又、無成形等により、後加工も可能である。

尚、本発明において、その他の添加剤として、分子量調節剤、着色剤（染色、顔料）、紫外線吸収剤、充填剤、熱安定剤等を、通常シロップに添加した後、ガラス繊維に含浸さ

せても良い。

以下実施例により、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、ここで用いるはすべて重量部である。

実施例 1

メタアクリル酸メチル(MMA)、エチレン性不飽和カルボン酸としてメタアクリル酸(MAA)、ビニル芳香族炭化水素としてステレン(St)、(C)として、市販の不飽和ポリエステル(住友化学工業株式会社スミアップ⑩ SX-5 (モノマー希釈剤としてステレンを 80 含有)、架橋性モノマーとして、エチレングリコールジメタクリレート(以下 BODM と略す)を使用した場合の比較例を第 1 表に示す。ガラス繊維強化樹脂板は第 1 表に示す各成分に従って配合し、重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル(以下 AIBN と略す) 0.05 重量部を、混合溶解し、置換冷却器及び攪拌機付反応

特開昭53-102953(7)

器に仕込み、該 器内の空気を窒素にて置換後、窒素雰囲気中で 180℃ に加熱し部分重合させ粘度約 1800 センチポイズの粘稠液を得た。得られた部分重合液は透明で粘性のある液体であり、不溶性のゲルは含まれていなかった。

次いでこの部分重合液に硬化用触媒としてベンゾイルパーオキサイド 0.5 重量部を混合溶解し、この混合液を脱酸素した後、この混合液をガラス繊維(日本硝子繊維社製 CR-213-LA-75、屈折率 1.52)が最終的に、25 重量部含まれるように均一に充満した平板用重合型内に注入し、前記ガラス繊維に含浸させ、次いでこの平板用重合型を 75℃ に保たれた加熱槽に浸漬して、重合硬化させた。この間、重合発熱による温度上昇を測定し、最高温度に達するまでの時間を第 1 表の中の硬化時間として示し、最高温度に達した後、室温まで冷却して重合型内より、厚さ 2.5 mm のガラス繊維強化樹脂板を取出した。得られた前記ガラス繊維強化樹脂板について、透明性、屈折率、熱変形温度について測定した結果を第 1 表に併記した。尚、実験番号 51~59 が本発明の例、その他は比較例である。

第 1 表の結果から明らかなように、ステレンを添加しただけでは硬化時間が長いが、本発明の例のように不飽和ポリエステルを添加することにより、硬化時間が短縮され、且つ透明なガラス繊維強化樹脂板が得られることがわかる。

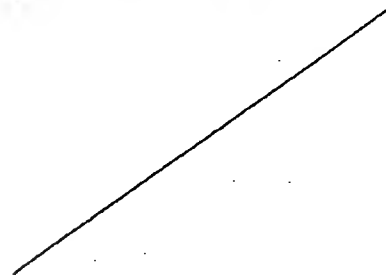


表 1

試	MMA	MAA	St	不飽和モノマー ²⁾	BODM	重合開始剤 BPO	温度	硬化時間	全光率透過率 ¹⁾	熱変形温度 ²⁾	透明性
1	100	0	0	0	0	0.5	75℃	90	87	108	透明性不良
2	95	5	0	0	0	0.5	75	40	87	107	透明性不良
3	90	10	0	0	0	0.5	75	40	87	110	透明性不良
4	75	0	25	0	0	0.5	75	100	90	90	透明
5	0	0	(59)	100	0	0.5	75	25	88	87	透明性不良
6	70	0	(18)	30	0	0.5	75	20	90	88	透明
7	65	10	(18.4)	37	0	0.5	75	25	90	103	透明
8	60.3	0	(12.7)	28.5	0	0.5	75	23	90	102	透明
9	57.5	10	(14.2)	22.5	0	0.5	75	20	90	105	透明

注 1) ガラス繊維 30 wt% 添加の場合
2) ガラス繊維を含まない